19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

N° de publication : (A n'utiliser que pour le classement et les commandes de reproduction.)

2.065.465

70.38040

(21) No d'enregistrement national.

(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec (1.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

# 1re PUBLICATION

- (51) Classification internationale (Int. Cl.).. A 61 k 7/00//C 07 c 47/00.
- (71) Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

Titulaire : Idem 71

- (74) Mandataire: Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).
- 64 Composition pour la coloration de la peau.
- 72 Invention de : Jean Pomot et Georges Rosenbaum.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée dans le Grand Duché de Luxembourg le 22 octobre 1969, n. 59.682 et demandes de brevets additionnels déposées le 6 mars 1970, n. 60.481 et le 30 septembre 1970, n. 61.789 au nom de la demanderesse.

On utilise depuis longtemps déjà divers moyens pour donner à la peau une coloration brune analogue à celle qu'il est possible d'obtenir par une exposition plus ou moins prolongée au soleil.

Outre l'exposition aux rayons ultra-violets de lampes spéciales, on a déjà préconisé l'utilisation de certains produits qui, appliqués sur la peau, développent au bout d'un certain temps la coloration souhaitée.

Parmi ces composés, les plus utilisés sont les <-hydroxycétones et les -hydroxyaldéhydes, tels que l'aldéhyde glycérique, 10 la dihydroxyacétone et l'érythrulose.

Toutefois les résultats obtenus à l'aide de ces composés sont loin d'être satisfaisants, du fait que le développement de la couleur sur la peau est lent, nécessitant plusieurs heures, et que les teintes obtenues tirent vers le jaune et ne sont par conséquent pas 15 esthétiques.

La présente invention permet d'éviter ces inconvénients.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition cosmétique permettant de conférer à la peau une coloration analogue à celle obtenue par exposi-20 tion aux rayons solaires, cette composition étant caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un d'adialdéhyde de formule générale :

dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe hydroxy, un radical méthoxy ou, ensemble, une liaison carbone-carbone ou un pont époxy.

A titre de composés utilisables selon la présente invention, on peut citer l'aldéhyde maléique, l'aldéhyde malique, l'aldéhyde D, L-tartrique, l'aldéhyde mésotartrique, l'aldéhyde 2-hydroxy 3-chlorosuccinique, l'aldéhyde 2,3-époxysuccinique, l'aldéhyde 2,3-diméthoxysuccinique ou l'aldéhyde 2-hydroxy 3-méthoxysuccinique.

Ces différents composés ont été utilisés jusqu'à présent uniquement comme intermédiaires de synthèse, et ne possèdent en euxmêmes aucune propriété tinctoriale.

Les compositions selon l'invention sont des solutions aqueuses ou hydroalcooliques des composés de formule (I), de pH compris en-40 tre 2 et 9, renfermant de 0,1 à 12%, et de préférence de 0,5 à 8%

25

en poids de ces composés.

En raison du fait que les & dialdéhydes de formule (I) ne sont pas des produits couramment commercialisés, il est particulièrement intéressant de les mettre en oeuvre sous forme de produits d'hydrolyse acide de tétra ou de di-hydrofuranes ou de tétraalcoylacétals convenablement choisis.

C'est ainsi que l'on peut réaliser une composition selon l'invention à partir de tétrahydrofuranes ou de dihydrofuranes de formule :

10

5

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
RO \\
OR
\end{array}$$
(II)

ou de tétraalcoylacétals de formule :

15

formules dans lesquelles R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ont la signification indiquée ci-dessus et R désigne un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, par hydrolyse à l'aide d'un acide tel que, par exemple, l'acide chlorhydrique ou l'acide tartrique.

Les compositions selon l'invention présentent la caractéris-25 tique de ne pas posséder en soi de propriétés tinctoriales, mais de développer une coloration au contact de la peau au bout d'un temps qui varie de 5 à 90 minutes, selon la nature du ou des dialdéhydes mis en oeuvre.

Ce fait constitue un avantage appréciable des compositions 30 selon l'invention sur les produits connus, qui ne colorent la peau qu'au bout de plusieurs heures.

Un autre avantage également appréciable des compositions selon l'invention réside dans le fait qu'elles permettent/une gamme de teintes tout à fait analogues à celles qui résultent d'une exposition prolongée au soleil.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer des ingrédients cosmétiques tels que des parfums ou des agents épaississants ou dispersants et se présenter sous forme de solutions, de crèmes, de gels ou d'émulsions fluides ("laits"). Elles peuvent 40 d'autre part être conditionnées en flacons aérosols.

 $\left( \cdot \cdot \right)$ 

5

Les compositions selon l'invention peuvent en outre renfermer également d'autres produits carbonylés connus pour donner une réaction colorée avec la peau, par exemple de la dihydroxyacétone, du diacétylbenzène, de l'alloxane ou de la nihydrine.

Les exemples non limitatifs suivants sont destinés à illustrer la présente invention.

## EXEMPLE 1

On prépare la solution suivante :

On applique cette solution sur la surface de la peau que l'on désire teinter. Au bout d'environ 5 minutes apparaît une coloration brune rappelant le bronzage naturel. Cette coloration continue à se conforcer légèrement pendant une heure. Elle résiste remarquablement bien aux bains d'eau douce et d'eau de mer, ainsi qu'au savonnage.

# EXEMPLE 2

On ajuste le pH de cette composition à 3 avec une solution diluée d'acide tartrique.

Cette crème, qui est blanche, est appliquée sur le visage de la même manière qu'une crème de beauté. Au bout d'un quart d'heure, la peau laisse apparaître un brunissement comparable à celui que donne l'exposition au soleil. La coloration obtenue est plus naturelle, moins jaune, que celle qui résulte de l'application de dihydroxyacétone. Elle continue à se renforcer pendant environ une heure. Cette coloration résiste très bien au lavage et ne s'élimine pas à l'aide des démaquillants habituels.

EXEMPLE 3 On prépare la lotion hydroalcoolique suivante : - Aldéhyde maléique (solution à 20% dans HCl 0,01 N) ... 25 cc Cette solution est appliquée uniformément sur toute la surface de la peau que l'on désire colorer. Au bout d'environ 5 mi-10 nutes, apparaît une coloration "cuivrée" rappelant le bronzage naturel, qui résiste remarquablement bien aux bains d'eau douce et d'eau de mer, ainsi qu'au lavage au savon. EXEMPLE 4 On prépare le gel non alcoolique suivant : - Aldéhyde maléique (solution à 20% dans HCl 0,01 N) ... 13 cc - Aldéhyde tartrique (solution à 20% dans HCl 0,01 N) .. 8 cc 20 - Ead .....q.s.p. ..... 100 co 25 Ce gel est appliqué uniformément sur la peau ; au bout de 5 minutes apparaît une coloration "brun ambré" comparable à ce que donne une exposition au soleil. Cette coloration résiste très bien aux bains d'eau douce et d'eau de mer et n'est que faiblement atténuée par un savonnage énergique. 30 EXEMPLE 5 On prépare le lait de beauté suivant : - Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné commercialisé sous la dénomination "Cire de Sipol" par la 35 - Mélange de p-hydroxybenzoates d'alcoyle et de benzoyle commercialisé sous la dénomination "Nipaester
82521" par la société britannique "NIPA"

- Huile siliconée commercialisée sous la dénomination
"Rhodorsil huile 47 V 300" par la société française
"PHONE DOILENG" 40 "RHONE-POULENC" ..... 0,2 g - Dihydroxyacétone ..... 5 g - Solution à 20% d'aldéhyde maléique dans HCl 0,01 N ... 15 cc - Parfum ..... 0,1 g - Eau 45 q.s.p. ..... 100 cc - Triéthanolamine q.s.p. ..... pH 4

Ce lait est appliqué uniformément sur la peau ; au bout de

5 minutes apparaît une coloration "brun doré" qui persiste même après des bains d'eau douce et d'eau de mer et qui résiste au

savonnage.

# EXEMPLE 6

	EACHT III O
	On prépare le lait de beauté suivant :
5	- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné commercialisé sous la dénomination "Cire de Sipol" par la société française "SINNOVA"
10	- Mélange de parahydroxybenzoates d'alcoyle et de benzoyle commercialisé sous la dénomination "Nipaester 82521" par la société britannique "NIPA"
15	- Dihydroxyacétone
20	- Parfum q. s.p
	Ce lait est appliqué uniformément sur la peau. Au bout de 10 minutes apparaît une coloration dorée, qui se renforce légère-
	ment dans l'heure qui suit et résiste aux bains d'eau douce et
25	d'eau de mer, ainsi qu'au savonnage.
	EXEMPLE 7
	On prépare le lait de beauté suivant :
30	- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné commercialisé sous la dénomination "Cire de Sipol" par la société française "SINNOVA"
35	zoyle commercialisé sous la dénomination "Nipaester 82521" par la société britannique "NIPA" 0,1 g Huile siliconée commercialisée sous la dénomination "Rhodorsil Huile 47 V 300" par la société française "RHONE-POULENC" 0,2 g
40	Dihydroxyacétone
45	- Parfum q.s.p pH 3
	Au bout de 10 minutes apparaît une coloration dorée, qui se
	renforce légèrement dans l'heure qui suit et résiste aux bains
	reniorce legerement dans induce dur sair de respect dans semi-
	d'eau douce et d'eau de mer, ainsi qu'au savonnage.
50	
	On prépare une crème de la composition suivante :

5	- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné vendu par la société française "SINNOVA" sous la dénomination "Cire de Sipol". 5 g Huile de vaseline légère
	- Solution à 20% d'aldéhyde D, L-tartrique
10	Appliquée sur le visage comme une crème de beauté, cette
	crème, qui est blanche, permet à la peau de paraître bronzée au
	bout d'un quart d'heure. Cette coloration est plus naturelle,
	moins jaune, que celle obtenue avec la dihydroxyacétone. Elle
	cesse d'évoluer au bout d'une heure. Après lavage au savon ou avec
15	un démaquillant, il persiste une coloration assez intense et dans
	la même nuance.
	EXEMPLE 9
	On prépare la solution oléoalcoolique suivante :
20	- Huile de colza
	- Solution à 20% d'aldéhyde D, L-tartrique 9,5 g
25	Cette solution est introduite dans des bombes aérosols et,
	après sertissage, additionnée de 70 grammes de Fréon 12. On pulvé-
	rise cette composition sur toutes les parties du corps que l'on
	désire colorer. Au bout de 10 minutes apparaît une coloration brun
	doré clair qui continue à se renforcer légèrement pendant une
30	heure. Cette coloration apparaît plus rapidement et est plus na-
	turelle que celle obtenue avec la dihydroxyacétone seule. Elle est
	très résistante, en particulier aux bains d'eau de mer.
	EXEMPLE 10
	On prépare la solution hydroalcoolique suivante :
35	= Solution à 15% d'aldéhyde malique
	$= CO_2 \mathbb{A}_{2} \qquad q.s.p. \qquad $
40	= rau q.s.p 100 cc
40	On applique cette solution uniformément sur toute la surface
	de la peau que l'on désire colorer. Presqu'instantanément apparaît
	une coloration brune, très solide au lavage.

EXEMPLE 11

- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné vendu par la société française "SINNOVA" sous la dénomination "Cire de Sipol" 2,5 g

On prépare le lait de composition suivante :

6

\$ 150 No.

5	Amidon de froment
10	Huile 47 V.3007
	faitement blanc, permet d'obtenir en 20 minutes une nuance dorée,
	qui se renforce dans l'heure qui suit l'application et persiste
15	ensuite, même après des bains d'eau de mer. Cette coloration ré-
• )	siste également aux lavages au savon et aux démaquillants.
	EXEMPLE 12
	On prépare le gel non alocolique suivant :
	- Dérivé carboxylique de l'imidazole vendu par la société
20	américaine "MÎRANOL CORPORATION" sous la dénomination
	"Miranol C 2 M"
25	- Solution à 5% d'aldéhyde 2,3-époxysuccinique
	Ce gel est appliqué uniformément sur la peau. Au bout de
	15 minutes apparaît une coloration jaune dorée, qui se révèle très
30	résistante à tous les lavages.
	EXEMPLE 13
•	On prépare la composition suivante :
35	- Huile de vaseline
40	- Solution à 5% d'aldéhyde 2,3-époxysuccinique
	Catte composition est introduite dans une bombe aérosol et,
	après sertissage, additionnée de 10 grammes de Fréon 12. On appli-
	que la mousse obtenue sur les parties du corps que l'on désire
	colorer. Après 10 minutes apparaît une coloration naturelle, brun
45	doré, qui résiste très bien aux bains d'eau de mer et aux lavages

au savon.

# EXEMPLE 14

	On prépare la composition suivante :
5	- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné vendu par la société française "SINNOVA" sous la dénomination "Cire de Sircl"
	Huile de vaseline légère
10	Solution à 15% d'aldéhyde malique
15	Solution à 20% d'aldéhyde mésotartrique
	Cette crème parfaitement blanche est appliquée sur la peau.
	Au bout d'environ un quart d'heure apparaît une coloration brun
	cuivré, rappelant le bronzage naturel. Cette coloration est très
20	stable aux bains d'eau de mer, au savon et aux démaquillants ha-
	bituels.
	EXEMPLE 15
	On prépare la composition hydroalcoolique suivante :
25	Solution à 10% d'aidéhyde 2-hydroxy 3-méthoxysuccinique 25 cc Alcocl éthylique à 96°
	= Eau q.s.p 100 g
30	Cette solution peut être appliquée soit sur le corps, soit
	sur le visage, par exemple comme lotion après rasage. Elle con-
	vient particulièrement aux peaux à complexion rouge, auxquelles
	elle confère une coloration bronzée, qui apparaît en moins de 10
	minutes. Cette coloration persiste même après lavage au savon.
35	EXEMPLE 16
•	On prépare la crème suivante :
4 <sup>°</sup> 0	- Alcocl rétylstéarylique exyéthyléné vendu par la société française "SINNOVA" sous la dénomination "Cire de Sipol" 4,5 g 6 g 7,5 de la dénomination "Cire de Sipol" 4,5 g 7,5 de la dénomination "Cire de Sipol" 4,5 g 7,5 de la dénomination "Cire de Sipol" 4,5 de l
	Parfum
45	GO_NaH q.s.p pH 4
	= Eai q.s.p 100 g
	Appliquée sur la peau, cette crème, qui est blanche, lui
-	denne au bout d'un quart d'heure une coloration bronzée naturelle

intense. Cette coloration persiste après des bains de mer et la coloration demeure intense après lavage au savon.

# EXEMPLE 17

On prépare la composition suivante :

5	- Alcool cétylstéarylique cxyéthyléné vendu par la société française "SINNOVA" sous la dénomination
	"Cire de Sipol"
	Amidon de froment
10	zoyle vendu par la société britannique "NIPA" sous la
	dénomination "Nipaester 82521" 0,1 g
	- Huile siliconée vendue par la société française
	"RHONE-POULENC" sous la dénomination "Rhodorsil Huile
15	47 V.300 <sup>n</sup> 0,2 g
כו	- Solution à 10% d'aldéhyde 2,3-diméthoxysuccinique 10 g - Solution à 20% d'aldéhyde D, L-tartrique 8 g
	= Parfum 0,2 g
	_ CO Not
	- CO <sub>3</sub> NaH q.s.p pH 3
	= Eau q.s.p 100 g
20	On obtient un lait blanc qui, appliqué uniformément sur la

On obtient un lait blanc qui, appliqué uniformément sur la peau, permet d'obtenir en dix minutes une coloration dorée qui fonce ensuite jusqu'au bronzage intense dans l'heure qui suit. Cette coloration est résistante à l'eau de mer, au savon, aux démaquillants.

5

# REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour la coloration de la peau, caractérisée par le fait qu'elle comprend en solution au moins un « dialdéhyde de formule générale :

 $\begin{array}{ccc}
R_1 & R_2 \\
CH & CH
\end{array}$ CHO  $\begin{array}{ccc}
CHO
\end{array}$ 

dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe hydroxy, un radical

- méthoxy ou, ensemble, une liaison carbone-carbone ou un pont époxy.

  2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le d'adialdéhyde utilisé est choisi dans le groupe que constituent l'aldéhyde D, L-tartrique, l'aldéhyde mésotartrique, l'altéhyde déhyde maléique, l'aldéhyde malique, l'aldéhyde 2-hydroxy
- 15 3-chlorosuccinique, l'aldéhyde 2,3-époxysuccinique, l'aldéhyde 2,3 diméthoxysuccinique, l'aldéhyde 2-hydroxy 3-méthoxysuccinique.
  - 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 0,1 à 12% en poids de composés de formule (I).
- 20 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 2 et 9.
  - 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le Y-dialdéhyde de formule (I) est mis en oeuvre sous forme du produit d'hydrolyse acide d'un tétra- ou di-hydrofurane de
- 25 formule:

30 ou d'un tétraalcoylacétal de formule :

- formules dans lesquelles R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ont la signification indiquée dans la revendication 1 et R représente un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, cette hydrolyse se faisant au moyen d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide tartrique.
- 6. Procédé de coloration de la peau, caractérisé par le fait que de l'on applique sur la peau une composition selon les revendications

This page Blank (Uspto)